

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127282.7

[43] 公开日 2004 年 5 月 12 日

[11] 公开号 CN 1495957A

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03127282.7

[30] 优先权

[32] 2002.9.12 [33] KR [31] 0055319/2002

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑镛洲 金 爽 金占迪

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 巫肖南 封新琴

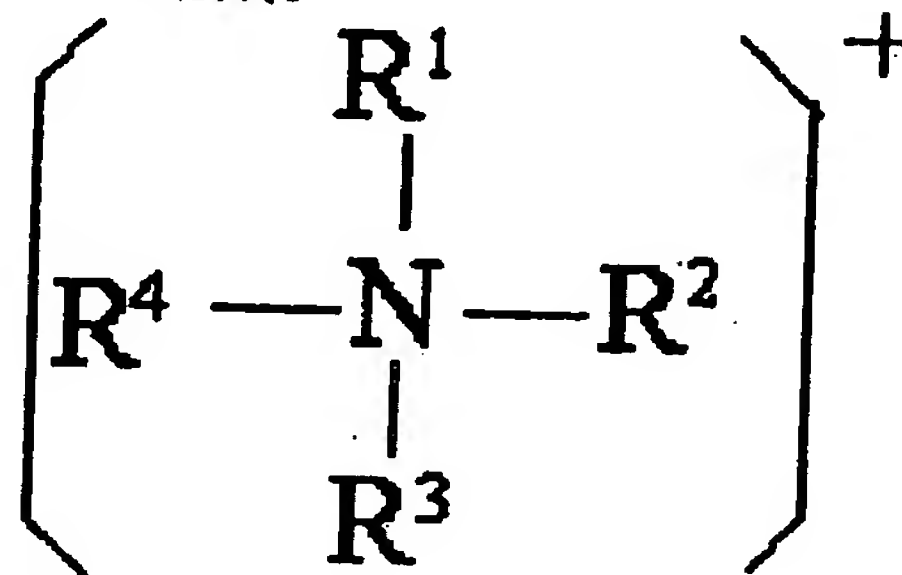
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用于锂二次电池的电解液及包含它的锂二次电池

[57] 摘要

一种锂二次电池中的电解液, 包括具有下面化学式 1 的阳离子的烷基铵盐, 锂盐, 及有机溶剂, 其中 R^1 到 R^4 独立地为 $C_1 \sim C_6$ 烷基, $C_2 \sim C_6$ 烯基, 或者它们的取代基。由于高速下平均放电电压的增加, 使得锂二次电池具有改善了的循环寿命, 高速特性, 及高能量密度。

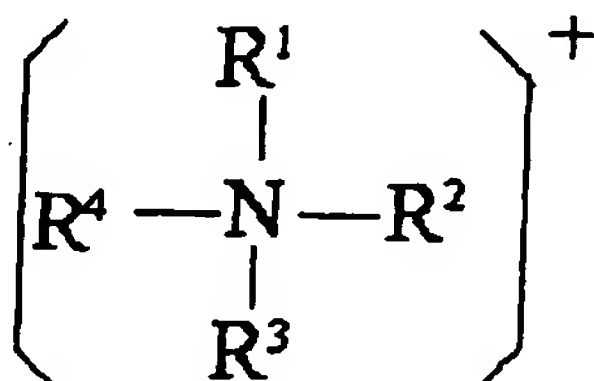
化学式 1



ISSN 1008-4274

1. 一种用于锂二次电池的电解液, 包括具有下面化学式 1 的阳离子的烷基铵盐, 锂盐, 及有机溶剂:

5 化学式 1



其中, R^1 到 R^4 分别是 $C_1 \sim C_6$ 烷基, $C_2 \sim C_6$ 烯基, 或者它们的取代基。

2. 根据权利要求 1 的电解液, 其中该烷基铵盐包括四烷基铵阳离子或取代的四乙基铵阳离子。

3. 根据权利要求 2 的电解液, 其中所述四烷基铵阳离子选自四乙基铵阳离子(TEA^+), 四丁基铵阳离子(TBA^+), 及四己基铵阳离子(THA^+)。

4. 根据权利要求 1 的电解液, 其中与所述阳离子结合的阴离子为选自下列中的至少一种: 二(全氟乙基磺酰)亚胺($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, $BeTi$), 二(三氟甲基磺酰)亚胺($N(CF_3SO_2)_2^-$, Im), 三(三氟甲基磺酰)甲基化物($C(CF_3SO_2)_2^-$, Me), 三氟甲磺酰亚胺, 三氟甲基磺酰亚胺, 三氟甲基磺酸根, AsF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , 及 BF_4^- 。

5. 根据权利要求 1 的电解液, 其中所述烷基铵盐的浓度为 $0.1 \sim 0.8M$ 。

6. 根据权利要求 1 的电解液, 其中所述烷基铵盐的用量为全部电解液的 $1 \sim 15wt\%$ 。

7. 根据权利要求 1 的电解液, 其中所述锂盐包括下列中的至少一种:
20 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (其中, x 和 y 是自然数), $LiCl$, 及 LiI 。

8. 根据权利要求 1 的电解液, 其中所述锂盐的浓度为 $0.1 \sim 2M$ 。

9. 根据权利要求 1 的电解液, 其中所述烷基铵盐与锂盐的摩尔比为
25 $1:9 \sim 2:8$ 。

10. 根据权利要求 1 的电解液, 其中所述有机溶剂包括下列中的至少一

种：二甲氧基乙烷，二氧戊环，及其混合物。

11. 根据权利要求1的电解液，其中所述有机溶剂的用量为全部电解液体积的70~98%。

12. 根据权利要求1的电解液，其中所述有机溶剂包括选自弱极性溶剂组，强极性溶剂组，及锂保护溶剂组中的至少两组。

13. 根据权利要求12的电解液，其中：

所述弱极性溶剂选自芳基化合物，二环醚，及无环的碳酸酯；

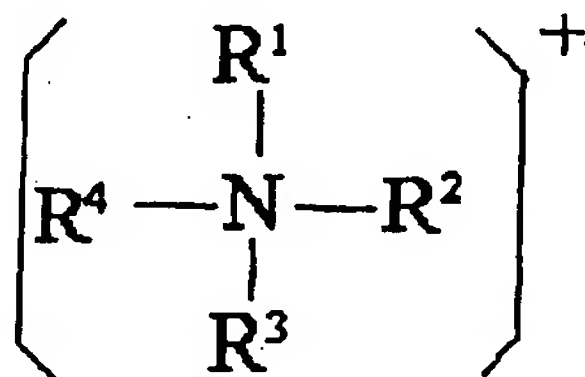
所述强极性溶剂选自二环碳酸酯化合物，亚砷化合物，内酯化合物，酮化合物，酯化合物，硫酸酯化合物，及亚硫酸酯化合物；和

10 所述锂保护溶剂选自饱和醚化合物，不饱和醚化合物，包括N、O和S的杂环化合物，及其组合。

14. 根据权利要求1的电解液，其中该电解液用于锂-硫电池中。

15. 一种包含电解液的锂二次电池，所述电解液包括具有下面化学式1的阳离子的烷基铵盐，锂盐，及有机溶剂：

15 化学式1



其中，R¹到R⁴分别是C₁~C₆烷基，C₂~C₆烯基，或者它们的取代基。

16. 根据权利要求15的锂二次电池，其中该电池为锂-硫电池。

用于锂二次电池的电解液及 包含它的锂二次电池

5

相关申请的交叉引用

本申请基于 2002 年 9 月 12 日提交韩国知识产权局的韩国专利申请第 2002-55319 号, 其内容引入本文作为参考。

10

技术领域

本发明涉及一种用于锂二次电池的电解液及包含这种电解液的锂二次电池, 更具体地, 本发明涉及一种用于这样的锂-硫电池的电解液, 该锂-硫电池因为平均放电电压的提高而具有优良的电化学性能如电池容量, 高速性能, 循环寿命, 及能量密度。

15

背景技术

随着便携式电子设备的发展, 对于重量更轻容量更高的二次电池的需求也相应的增加了。为了满足这些需求, 前景最好的就是具有由硫基化合物构成的正极的锂-硫电池。

20

锂-硫电池使用具有硫-硫键的硫基化合物作为正极活性物质, 使用锂金属或碳基化合物作为负极活性物质。碳基化合物能够可逆地嵌入或脱嵌金属离子如锂离子。放电(即电化学还原)时, 硫-硫键断开, 使得硫(S)的氧化数降低。充电(即电化学氧化)时, 硫-硫键重新形成, 使得 S 的氧化数升高。在充电过程中, 电能以化学能的形式储存在电池中, 并且在放电过程中, 转化回

25

到电能。

就比密度而言, 由于锂具有 3830mAh/g 的比容量, 硫具有 1675mAh/g 的比容量, 因此锂-硫电池是目前开发的电池中最具有吸引力的。而且, 硫基化合物较其它材料的成本低并对环境友好。

尽管如此, 锂-硫电池在商业上还没有得到广泛的应用。这些电池不能
30 商业化的一个原因是在重复循环中硫的利用率太差, 使得容量很低。硫的利用率是指电池的电化学氧化还原反应所涉及的硫的量与所加注的硫的总量

的比率。而且，硫在氧化还原反应时扩散到电解液中，导致循环寿命特性恶化。因此，除非电解液合适，否则硫的还原产物即硫化锂(Li_2S)就发生沉积，导致其不能参与进一步的电化学反应。

美国专利 6030720 公开了一种液体电解质溶剂，包括具有通式
5 $\text{R}_1(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ 的主溶剂，及供体数为 15 或更大的供体溶剂，式中 n 的范围为 2~10， R_1 和 R_2 为不同或相同的烷基或烷氧基。而且，主溶剂包括液体电解质溶剂，该液体电解质溶剂包括冠醚，穴状配体，及供体溶剂中的至少一种，这些溶剂均为放电后产生负极电解液的溶剂。然而，尽管使用这种电解液，锂-硫电池仍不能得到令人满意的容量，高速性能或循环寿命特性。

10 根据目前的研究，盐与有机溶剂的电解液可以提供具有高离子电导性和高氧化电势的锂离子电池。在这样的锂离子电池中，主要用到的是如 LiClO_4 ， LiBF_4 或 LiPF_6 的锂盐。美国专利 5827602 公开了具有锂盐的非水电池，该锂盐包括三氟甲磺酸盐(triflate)，酰亚胺或甲基化物基的阴离子。前述电解液对锂离子电池具有良好的性能。但是，在锂-硫电池中，该电解液由于使
15 电池性能恶化而带来了问题。这种恶化是由于在碳酸酯基电解液中多硫化物的电化学反应非常不稳定所致，上述电解液是锂离子电池中最常用的电解液。因此，锂-硫电池不能有效地使用锂离子电池中的电解液。可用于锂-硫电池的电解液需要稳定的与多硫化物的电化学反应，并且要求通过反应产生的高浓度的多硫化物能够溶解。锂二次电池的特性取决于盐与溶剂的种类和
20 组成。到目前为止，还没有开发出来能够改善锂二次电池，特别是锂-硫电池的循环寿命和高速特性的合适种类和组成的盐和溶剂。

发明内容

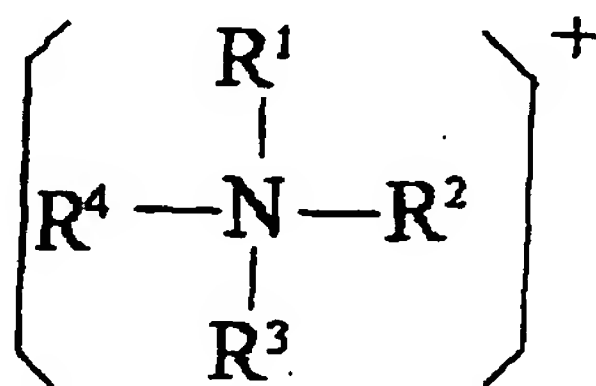
本发明一方面提供一种用于具有良好的循环寿命特性和高速性能的锂-
25 硫电池的电解液。

本发明另一方面提供一种包括这种电解液的锂-硫电池。

本发明其它的方面和优点将部分地在下面的描述中阐明，而另一部分从描述中是显而易见的，或可以通过本发明的实践而得知。

为了实现上述和/或其它方面，本发明提供了一种用在锂二次电池中的
30 电解液，其包括具有下面化学式 1 的阳离子的烷基铵盐，锂盐和有机溶剂：

化学式 1



其中， R^1 到 R^4 分别是 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基， $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 烯基，或者它们的取代基。

根据本发明的另一实施方案提供一种包含电解液的锂二次电池，所述电解液包括具有化学式 1 的烷基铵盐，锂盐和有机溶剂。

5

附图说明

通过下面结合附图对优选实施例的描述，本发明的这些和其它的方面和优点将变得明显并更容易理解，其中：

图 1 是根据本发明实施方案的电池的透视图；

10 图 2 是根据本发明实施例 1 和 2 及对比例 1 制备的电池的放电特性曲线图；和

图 3 是根据本发明实施例 2 及对比例 1 制备的电池的循环寿命特性曲线图。

15

具体实施方式

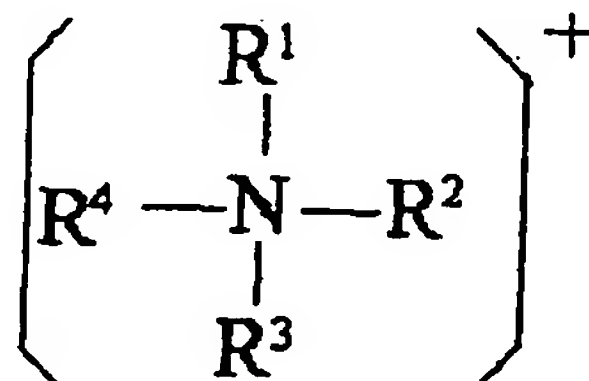
现将详述本发明的优选实施方案，其实实施例图示于附图中，其中相同的附图标记始终代表相同的元件。下面描述这些实施方案，以便参照附图解释本发明。

20 当锂-硫电池放电时，元素硫(S_8)还原成硫化物(S^{2-})或多硫化物(S_n^{1-} , S_n^{2-} , 其中 $n \geq 2$)。因而，锂-硫电池使用元素硫，硫化锂(Li_2S)或多硫化锂(Li_2S_n , 其中 $n = 2, 4, 6$ 或 8)作为正极活性物质。其中，元素硫具有低极性，而硫化锂和多硫化锂具有高极性。此外，硫化锂处于沉淀状态，但多硫化锂处于溶解状态。为了与各种状态的硫基材料进行电化学反应，选择一种合适的电解液以溶解各种硫基材料是很重要的。按照惯例，锂-硫电池中所用的电解液是能够溶解固相锂盐的有机溶剂。

25

根据本发明的第一实施方案，用于锂二次电池的电解液包括具有下面化学式 1 的阳离子的烷基铵盐，锂盐，及有机溶剂：

化学式 1



其中, R^1 到 R^4 分别是 $C_1 \sim C_6$ 烷基, $C_2 \sim C_6$ 烯基, 或者它们的取代基。

烷基铵盐优选地包括四烷基铵阳离子, 如四乙基铵阳离子(TEA^+), 四丁基铵阳离子(TBA^+), 四己基铵阳离子(THA^+)等, 或者取代的四乙基铵阳离子。

- 5 与阳离子结合的阴离子选自: 二(全氟乙基磺酰)亚胺($N(C_2F_5SO_2)_2^-$, $Beti$), 二(三氟甲基磺酰)亚胺($N(CF_3SO_2)_2^-$, Im), 三(三氟甲基磺酰)甲基化物($C(CF_3SO_2)_2^-$, Me), 三氟甲磺酰亚胺, 三氟甲基磺酰亚胺, 三氟甲基磺酸根, AsF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , 及 BF_4^- 。

- 10 烷基铵盐以 $0.1 \sim 0.8M$ 的浓度使用。当烷基铵盐的浓度小于 $0.1M$ 时, 高速性能和循环寿命特征恶化, 比仅包括锂盐的传统的电解液的高速性能和循环寿命特征要低。当浓度超过 $0.8M$ 时, 烷基铵盐的溶解性降低, 并因此恶化了电解液的电导率。

- 15 烷基铵盐的用量为全部电解液的 $1 \sim 15wt\%$ 。当烷基铵盐的用量小于 $1wt\%$ 时, 则不能实现添加的效果, 同时, 当烷基铵盐的用量超过 $15wt\%$ 时, 则部分烷基铵盐不溶解。

- 20 本发明的优选实施方案的电解液进一步包括锂盐。锂盐的例子包括 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (其中, x 和 y 是自然数), $LiCl$, 及 LiI 。其中, 优选六氟磷酸锂($LiPF_6$), 四氟硼酸锂($LiBF_4$), 六氟砷酸锂($LiAsF_6$), 高氯酸锂($LiClO_4$), 二(三氟甲基磺酰)亚胺锂($LiN(CF_3SO_2)_2$), 二(全氟乙基磺酰)亚胺锂($LiN(C_2F_5SO_2)_2$), 三氟甲磺酸锂(CF_3SO_3Li)等。

锂盐以 $0.1 \sim 2M$ 的浓度使用。当浓度超过 $2M$ 时, 锂盐不能完全地溶解, 并且电解液的电导率下降。

- 25 优选烷基铵盐和锂盐以 $1:9 \sim 8:2$ 的摩尔比使用。当烷基铵盐的摩尔比小于 $1/10$ 时, 高速性能和循环寿命特征恶化, 比仅包括锂盐的传统的电解液的高速性能和循环寿命特征要低。当该摩尔比超过 $8/10$ 时, 烷基铵盐的溶解性

降低,从而导致电解液的电导率恶化。

本发明的电解液包括一种有机溶剂。该有机溶剂包括用于锂二次电池的常规有机溶剂。用于锂-硫电池的有机溶剂的例子包括二甲氧基乙烷,二氧戊环等。有机溶剂的含量为整个电解液体积的 70~98%。当有机溶剂的容量
5 小于体积的 70%时,电解液的粘性过度地高。当有机溶剂的容量超过体积的 98%时,盐的浓度过度地减小了,导致电解液电导率下降。

有机溶剂或者是单组分溶剂或者是包含两个或多个有机组分的混合有机溶剂,如本发明的电解液中那样。根据本发明的使用混合有机溶剂的实施方案,该混合有机溶剂包括至少两组选自弱极性溶剂组,强极性溶剂组和锂
10 保护溶剂组中的溶剂。但是,该混合有机溶剂不必在所有情况下都包括该至少两组。

这里用到的术语“弱极性溶剂”表示溶解元素硫且介电常数小于 15 的溶剂。弱极性溶剂选自芳基化合物,二环醚,及无环碳酸酯。

这里用到的术语“强极性溶剂”表示溶解多硫化锂且介电常数大于 15
15 的溶剂。强极性溶剂选自二环碳酸酯化合物,亚砷化合物,内酯化合物,酮化合物,酯化合物,硫酸酯化合物,及亚硫酸酯化合物。

这里用到的术语“锂保护溶剂”被定义为这样的溶剂,其为锂金属表面提供有效的保护层(即稳定的固体电解液界面(SEI)层),且循环效率为 50%或更大。锂保护溶剂选自饱和醚化合物,不饱和醚化合物,包含 N、O 或 S 的
20 杂环化合物,及其组合。

弱极性溶剂的例子包括,但并不限于,二甲苯,二甲氧基乙烷,2-甲基四氢呋喃,碳酸二乙酯,碳酸二甲酯,甲苯,二甲醚,二乙醚,二甘醇二甲醚,四甘醇二甲醚(tetraglyme)等。

强极性溶剂的例子包括,但并不限于,六甲基磷酰三胺,γ-丁内酯,
25 乙腈,碳酸亚乙酯,碳酸亚丙酯,N-甲基吡咯烷酮,3-甲基-2-噁唑烷酮,二甲基甲酰胺,环丁砜,二甲基乙酰胺,二甲亚砷,硫酸二甲酯,乙二醇二乙酸酯,亚硫酸二甲酯,乙二醇亚硫酸酯等。

锂保护溶剂的例子包括,但并不限于,四氢呋喃,环氧乙烷,二氧戊环,3,5-二甲基异噁唑,2,5-二甲基呋喃,呋喃,2-甲基呋喃,1,4-氧丙环,
30 4-甲基二氧戊环等。

如图 1 中所示,根据本发明实施例的锂二次电池 1 包括电极组件 5,该

电极组件 5 包含一个正极 2, 一个负极 4 和一个插在正极 2 和负极 4 之间的隔板。本发明的电解液 3 配置在正极 2 和负极 4 之间。正极 2 和负极 4 分别通过将生料涂覆在一集电体上并将其压缩而构成, 该生料包括活性材料, 粘合材料和随意的一种导电材料。常规锂二次电池中使用的任何活性材料, 粘合材料和导电材料都可以用于本发明的电池中。

例如, 在锂二次电池是锂-硫电池的情况下, 正极活性物质包括元素硫, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 在负极电解液中溶解的 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 有机金属硫化物和碳-硫聚合物 $((\text{C}_2\text{S}_x)_n; x=2.5 \sim 50, n \geq 2)$; 负极活性物质包括可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料, 通过与锂离子进行反应而可逆地形成含锂化合物的材料, 锂金属和锂合金。

由于增加了平均放电电压, 因此, 含有本发明电解液的锂二次电池提高了循环寿命, 高速特性和高能量密度。

在下文中, 将参考特殊的实例来详细地解释本发明。但是这些特殊的实例不能被解释为是对本发明和其等效的范围的限定。

实施例 1

将 67.5wt% 的元素硫, 11.4wt% 的作为导电材料的 ketjen 碳黑, 及 21.1wt% 的作为粘合剂的聚环氧乙烷混合于乙腈溶剂中, 制得锂硫电池的正极活性物质浆液。将该浆液涂布在碳涂布的铝集电体上。在真空炉中, 于 60°C 下, 将浆液涂布的集电体干燥 12 小时以上。由此制得尺寸为 $25 \times 50\text{mm}^2$ 的电流密度为 2mAh/cm^2 的正极。

将正极, 真空干燥的隔板和负极层压在一起并转移至盒型电池壳中。将 0.7M 的 LiSO_3CF_3 和 0.3M 的四丁基铵六氟磷酸盐(TBAPF₆)溶解于体积比为 8:2 的二甲氧基乙烷/二氧戊环的混合溶剂中, 得到电解液。将该电解液注入所述的盒型电池壳中。然后, 将该电池壳密封, 从而制得盒型的锂-硫试验电池。

实施例 2

按与实施例 1 相同的方法制备电池, 只是采用溶解于体积比为 8:2 的二甲氧基乙烷/二氧戊环的混合溶剂中 0.5M 的 LiSO_3CF_3 和 0.5M 的四丁基铵六氟磷酸盐(TBAPF₆)所形成的电解液。

对比例 1

按与实施例相同的方法制备电池，只是采用溶解于体积比为 8:2 的二甲氧基乙烷/二氧戊环的混合溶剂中 1.0M 的 LiSO_3CF_3 的电解液。

5

电化学特性的评价

在室温下，评价根据实施例 1 和 2 以及对比例 1 的试验电池的循环寿命特性。由于试验电池在电池形成时已经充电，所以首先将锂硫电池以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的放电电流密度放电一个循环。为了监测容量随放电电流的变化，
10 将充电电流密度设定为 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，并将放电电流密度改变至 0.2, 0.4, 1.0, 及 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ (C 速度分别为 0.1C, 0.2C, 0.5C 和 1C) 一个循环，然后将放电电流密度设定为 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ (0.5C)，接着充电和放电 30 个循环。第一至第五循环是电池形成过程，实际的循环寿命评价是在第六周期后进行的。放电截止电压设定为 1.5~2.8V。

15 图 2 示出在根据实施例 1 和 2 以及对比例 1 的电池的第六周期的放电曲线。如这里用到的，中间电压指在零容量和最大容量之间的近似中间的位置的电压值。如图 2 中所示，根据实施例 1 和 2 的电池具有比对比例 1 的电池高的中间电压。图 3 示出通过根据实施例 2 和对比例 1 的电池周期数得到的循环寿命特性。如图 3 中所示，根据实施例 2 的电池具有比对比例 1 的电池
20 好的循环寿命特性。

由于以高比率增加了平均放电电压，因此，根据本发明的锂二次电池提高了这种锂二次电池的循环寿命，高速特性和高能量密度。

尽管已经参考优选实施例详细地描述了本发明，但本领域的技术人员可以理解的是，在不脱离如所附的权利要求所阐明的本发明的精神和范围的情况下，可以对其做出各种修改和替换。
25

尽管已经示出并描述了本发明的几个优选实施例，但本领域的技术人员可以理解的是，在不脱离本发明的原理和精神，以及在权利要求和与它们等效的限定出的范围的情况下，可以在实施例中做出各种变化。

30